

**(54) COATED GRANULAR FERTILIZER WITH DEGRADABLE COATING FILM**

(11) 3-146492 (A) (43) 21.6.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-283048 (22) 1.11.1989  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) HIROO KAI(1)  
 (51) Int. Cl. C05G3/00

**PURPOSE:** To make it possible to regulate the duration of the effect of a granular fertilizer by coating the surface of the fertilizer with a mixture of polycaprolactone with an olefin polymer, a vinylidene chloride polymer, etc.

**CONSTITUTION:** The surface of a granular fertilizer is coated with a mixture of polycaprolactone with one or more kinds selected among an olefin polymer, an olefin-contg. copolymer, a vinylidene chloride polymer, a vinylidene chloride-contg. copolymer, a diene polymer, waxes, petroleum resin, natural resin, fats and oils and modified products of them to form a degradable coating film on the fertilizer. The duration of the effect of the resulting coated granular fertilizer can be regulated and the coating film is degraded by microorganisms in soil.

**(54) HEAT RESISTANT HYDROUS EXPLOSIVE COMPOSITION**

(11) 3-146493 (A) (43) 21.6.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-284826 (22) 2.11.1989  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) TAKEISA ARITA  
 (51) Int. Cl. C06B17/14

**PURPOSE:** To inhibit liq. separating phenomenon and to improve producibility by incorporating a specified amt. of a thickening component consisting of natural and synthetic polymer thickeners in a prescribed ratio and allowing the thickeners to exist as unswollen nuclei in the resulting compsn.

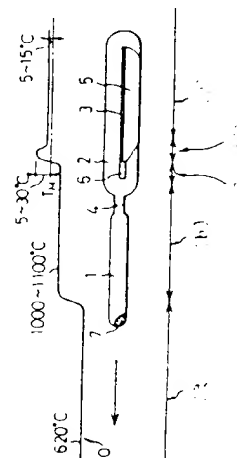
**CONSTITUTION:** A thickening component consisting of a natural polymer thickener ( $M_1$ ) and a synthetic polymer thickener ( $M_2$ ) in 0.5-3.5 weight ratio of  $M_1$  to  $M_2$  is incorporated into a hydrous explosive by 0.7-5wt.% to form a heat resistant hydrous explosive compsn. The thickeners are allowed to exist as unswollen nuclei in the compsn.

**(54) PRODUCTION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR CRYSTAL**

(11) 3-146494 (A) (43) 21.6.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-281935 (22) 31.10.1989  
 (71) MITSUBISHI KASEI PORITETSUKU K.K.(1) (72) KATSUSHI FUJII(2)  
 (51) Int. Cl. C30B11/00

**PURPOSE:** To prevent the occurrence of strain due to solidification and to reduce defects by keeping the temp. of a range close to the interface between a seed crystal and a melt of a compd. semiconductor higher than the m.p. of the semiconductor when a crystal is grown by the Bridgman method or other method while moving a boat for crystal growth.

**CONSTITUTION:** A semiconductor seed crystal 6 is set at one end of a boat 3 for crystal growth and a polycrystal of a compd. semiconductor to be grown and/or the constituent elements of the semiconductor are housed in the boat 3 in contact with the seed crystal 6. The boat 3 is heated to form a melt 5 of the semiconductor and this melt 5 is successively cooled from the seed crystal side to grow a single crystal. In this boat growth method, the temp. of a range close to the interface between the seed crystal 6 and the melt 5 is kept higher than the temp. of the remaining part of the melt 5.



(a) dissociation pressure controlling zone, (b) rapid cooling preventing zone, (c) after heating zone, (d) solid melt interface controlling zone, (e) high temp. zone maintaining melt.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-146492

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月21日

C 05 G 3/00

1 0 3

8619-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 分解性被膜からなる被覆粒状肥料

⑯ 特 願 平1-283048

⑰ 出 願 平1(1989)11月1日

⑱ 発 明 者 甲 斐 啓 生 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 奥 田 繁 雄 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

明 細 書

1. 発明の名称

分解性被膜からなる被覆粒状肥料

2. 特許請求の範囲

1. 粒状肥料の表面に被膜材Aとしてポリカプロラクトンと、被膜材Bとしてオレフィン重合体、オレフィンを含む共重合体、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデンを含む共重合体、ジエン系重合体、ワックス類、石油樹脂、天然樹脂、油脂およびその変性物から選ばれた1種または2種以上の物質との混合物を被覆してなることを特徴とする被覆粒状肥料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、分解性被膜で被覆された被覆粒状肥料に関する。更に詳しくは、ポリカプロラクトンを必須成分とする分解性被膜で被覆された被覆粒状肥料に関する。

本発明の被覆粒状肥料の被膜は、土壌微生物により分解され最終的に土壌中に残留しない。また

該被膜中には、被覆粒状肥料の溶出を調整するため種々の助剤又は薬剤を添加できる。

(従来の技術)

従来、作物の生育に応じて肥効を発現させようとする目的で、種々の肥効調節型の肥料が開発され、特に粒状肥料の表面を被覆材で覆った被覆粒状肥料が多く開示され、市販されている。例えば、米国特許第3295950号明細書、特公昭40-28927号公報、特公昭44-28457号公報、英国特許第815829号明細書、特公昭37-15832号公報、特公昭42-13681号公報等で種々の資材が提案されているが、いずれも肥料成分の溶出速度を調節することは困難であることが示されている。

これらに対し、特公昭60-21952号公報、特公昭60-3040号公報では、ポリオレフィンを主成分とした被膜材で粒状肥料を被覆する際、粒状肥料に被膜材料の溶液を噴霧すると同時に熱風流で乾燥することによる被覆方法を示し、この技術の特徴として、溶出速度の調節可能なことが

示され実用に供されている。

更に、特公昭60-3040号公報および特開昭55-1672号公報では、タルク等の無機粉体やイオウをポリオレフィン系樹脂等の被膜中に分散させることにより、溶出コントロール機能を維持し、併せて溶出後の残留被膜の崩壊や分解が促進されることが示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

分解性被膜において、分解性とは、光や酸素、微生物による分解であり、被覆粒状肥料においては、肥料成分溶出後の被膜が分解されず長期にわたり土壤中に残留することと、溶出速度の調節が困難であることが指摘されている。従来から提案されている被覆粒状肥料では、被膜は、崩壊・分解を起こさず、又崩壊しても分解はせず土壤中に残留し、作物の生育、土壤環境や田畑周辺の用水・河川等に公害を引き起こす危険がある。また、従来から提案されている分解性被膜で被覆された被覆粒状肥料は、肥料成分の溶出速度を調節することは困難であり、肥効期間が天候・土壤等の環

境に影響を受け易い。被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な被覆粒状肥料が望まれる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な分解性被膜で被覆された粒状肥料を製造するために、被膜材の選定について検討を行い、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、粒状肥料の表面に、被膜材Aとしてポリカプロラクトンと、被膜材Bとしてオレフィン重合体、オレフィンを含む共重合体、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデンを含む共重合体、ジエン系重合体、ワックス類、石油樹脂、天然樹脂、油脂およびその変性物から選ばれた1種または2種以上の物質との混合物を被覆してなる分解性被膜からなる被覆粒状肥料である。

本発明の被覆粒状肥料は、上記被膜材からなる溶液を粒状肥料に噴霧すると同時に、その位置に高速熱風流を当てて瞬時に乾燥しつつ被覆することにより得られる被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な被覆粒状肥料である。

本発明では、さらに必要に応じて第3被膜材成分として、例えば、溶出調整剤、フィラー等を均一に分散して用いることができる。

本発明でいう被膜材Aは、ポリカプロラクトンであり、被膜材Bは、オレフィン重合体、オレフィンを含む共重合体、塩化ビニリデン重合体、塩化ビニリデンを含む共重合体、ジエン系重合体、ワックス類、石油樹脂、天然樹脂、油脂およびその変性物から選ばれた1種または2種以上の物質である。オレフィン重合体とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、ポリブテン、ブテン・エチレン共重合体、ブテン・プロピレン共重合体、ポリスチレン等であり、オレフィンを含む共重合体とは、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタアクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸エステル共重合体、エチレン・一酸化炭素共重合体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体等であり、塩化ビニリデンを含む共重合

体とは、塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合体であり、ジエン系重合体とは、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、クロロブレン重合体、ブタジエン・スチレン共重合体、EPDM重合体、スチレン・イソブレン共重合体等であり、ワックス類とは、密ロウ、木ロウ、パラフィン等であり、天然樹脂とは、天然ゴム、ロジン等であり、油脂およびその変性物とは、硬化油、固形脂肪酸および金属塩等である。

本発明の被膜材の被覆粒状物に対する重量百分率、すなわち、被覆率は2～20%が好ましい範囲である。

また、被膜材Aは被膜材全体の10～90%（重量）を占め、被膜Bは被膜材全体の10～90%（重量）の範囲で用いられる。なお、必要に応じて混合可能な第3被膜材成分としては、溶出調整剤としての界面活性剤、不溶性フィラーとしてのタルク、炭酸カルシウム、金属酸化物等を用いることができる。これらの混合物は、均一に分散することが必要であり、不均一であれば、一部の微

粒子が片寄って被膜材の連続相が損なわれ、被膜の効果が失われる。

本発明では、被膜材を塩素化炭化水素類等の溶剤に溶解あるいは分散させた液を高温に保持し、粒状肥料に噴霧状に添加すると同時に、その位置に高速熱風流を当て瞬時に乾燥しつつ被覆することにより被覆粒状肥料が得られる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1～9及び比較例

(1) 装置ならびに製造方法

第1図は好適な一例の装置を示し、1は噴流塔で塔径200mm、高さ1800mm、空気噴出径は42mmで、肥料投入口2、排ガス噴出口3を有する。噴流用空気はブロー10から送られ、オリフィス流量計9、熱交換器8を経て噴流塔に至るが、流量は流量計、温度は熱交換器で管理され、排ガスは排ガス噴出口3から塔外に導かれる。被覆処理に供する粒状肥料は、肥料投入口2から所定の熱風を通して投入し、噴流

を形成させる。被覆処理は被覆粒子温度が所定の温度になってから、ポリカプロラクトン含有被覆液を液体ノズル4を通して噴霧状で噴流に向かって吹き付ける。被覆液調製は液タンク11に所定量の被膜材と溶剤を入れ、溶剤の沸点近くで攪拌しながら行う。被覆液の供給は、ポンプ5によってノズル4に送られるが、この系は温度を保持するための充分な保温をしておく。所定の被覆液を供給したならばポンプを止めた後、ブローを止める。被覆された肥料は、抜出口7から取り出される。6はバルブである。第1図において、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ は温度計、SLはスチームである。なお、本例では何れも、下記の基本条件を保持して粒状肥料の被覆を行った。

液体ノズル ; 開口 0.8mmフルコン型

熱風量 ; 4 m<sup>3</sup>/min

熱風温度 ; 100℃

肥料の種類 ; 5-7 meshの燐硝安加里

肥料投入量 ; 5 kg

被覆液濃度 ; 固形分 5重量%

被覆液供給量 ; 0.5 kg/min

被覆時間 ; 10分

被覆率(対肥料) ; 5.5重量%(ただし、  
界面活性剤分は上乗せ)

溶 剤 ; テトラクロロエチレン

(2) 被膜の組成ならびにその窒素溶出量

前記の製造方法によって、第1表に示す各種被膜組成の被覆燐硝安加里の製造を行い、それぞれの窒素溶出量を試験して、その結果を第1表に記載した。

(3) 被膜の土壌分解テスト

本例のサンプル30粒を一粒ずつ二面をカットし、水中に静置して内部の肥料分を除去し、リング状の膜を作る。

土壌は肥沃な洪積土壌(富士市)を9メッシュ(2mm)篩でふるい、通過した土壌を供試土壌とする。供試土壌を箱に入れてベッドにし、前記のリングをベッドに水平に、約1～2.5cmの深さに埋め込み、温室に設置する。ベッドが

乾燥しないように時々水を注ぐ。これを3ヶ月毎に掘り出して、リングの状況を観察、強度を測定する。これらの観察状況を第2表に、比較例及び実施例1～3の強度を第2図に示す。また、比較例及び実施例1～3の強度保持率を第3図に示す。

(以下余白)

第 1 表

例	被 覆 材 組 成 (%)			重 量 減 出 率 (%)							
	被 覆 材 A	被 覆 材 B	被覆材 C	1日目	10日目	20日目	40日目	60日目	90日目	120日目	
比較例	————	ポリエチレン 30.0 エチレン・酢酸 50.0 ビニルコポリマー 20.0	タルク 50.0	7.0	18.4	32.6	54.7	69.6	85.2	——	
実 施 例	1	ポリカプロラクトン 10.0 ポリエチレン 20.0 エチレン・酢酸 20.0 ビニルコポリマー 20.0	同 上	6.9	26.7	53.5	82.3	——	——	——	
	2	ポリカプロラクトン 15.0 ポリエチレン 15.0 エチレン・酢酸 20.0 ビニルコポリマー 20.0	同 上	23.0	61.5	79.2	——	——	——	——	
	3	ポリカプロラクトン 25.0 ポリエチレン 15.0 エチレン・酢酸 10.0 ビニルコポリマー 10.0	同 上	54.2	87.4	93.1	——	——	——	——	
	4	ポリカプロラクトン 15.0 エチレン・一酸 15.0 化炭素コポリマー 20.0 エチレン・酢酸 20.0 ビニルコポリマー 20.0	同 上	6.5	17.2	31.3	52.5	68.1	83.3	——	
	5	ポリカプロラクトン 15.0 ポリエチレン 15.0 ポリブタジエンゴム 20.0	同 上	7.2	19.0	33.5	55.9	71.1	87.7	——	
	6	ポリカプロラクトン 30.0 ポリエチレン 30.0 石油樹脂 20.0	タルク 20.0	4.1	10.7	19.4	49.0	57.9	70.6	89.4	
	7	ポリカプロラクトン 15.0 ポリエチレン 30.0 ホ ロ ウ 10.0	タルク 45.0	8.0	20.6	34.2	56.7	72.8	89.1	——	
	8	ポリカプロラクトン 25.0 ポリ塩化ビニリデン 25.0	タルク 50.0	9.4	21.9	36.6	58.3	74.0	90.8	——	
	9	ポリカプロラクトン 10.0 ポリエチレン 40.0 ロ ジ ン 10.0	タルク 40.0	7.5	19.1	32.7	55.0	69.6	86.2	——	

第 2 表

例		土壌埋設リングの状況
比較例		6ヶ月経過しても変化がなかった。
実 施 例	1	3ヶ月経過では変化がなかった。 6ヶ月経過では部分的にカビが繁殖していたが崩壊なし。
	2	3ヶ月経過ではカビが繁殖していた。 6ヶ月経過ではボロボロになり外力を加えると崩壊した。
	3	3ヶ月経過ではボロボロになり外力を加えると崩壊した。 6ヶ月経過ではボロボロになりリングの形では残らない。
	4	実施例2と同じ。
	5	実施例2と同じ。
	6	3ヶ月経過ではボロボロになり、リングの取り扱いが困難であった。 6ヶ月経過ではボロボロになり、リングの形では残らない。
	7	実施例2と同じ。
	8	実施例3と同じ。
	9	実施例1と同じ。

## 〔発明の効果〕

本発明の被覆粒状肥料は、肥効持続期間の調節ができ、肥料分溶出後、被覆は、土壌微生物により崩壊、分解し、土壌中に残留しない。さらに、作物の栽培期間後の残量成分量は、被覆が崩壊、分解することによりなくなり、肥培管理が容易になるなどの効果を有する。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明品の製造に適した装置の一例を示す正面図、第2図はリング状被覆の土壌分解テストの強度変化を示すグラフ、第3図は土壌分解テスト前のリング状被覆の強度を100%としたときの強度保持率の変化を示すグラフである。

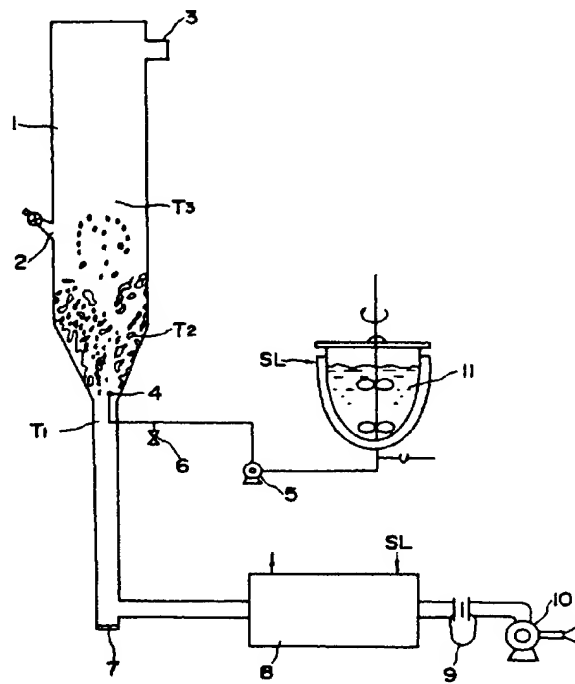
1…噴流塔、2…肥料投入口、3…排ガス噴出口、4…流体ノズル、5…ポンプ、6…バルブ、7…抜出口、8…熱交換器、9…オリフィス流量計、10…ブローア、11…液タンク、

T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>…温度計、SL…スチーム

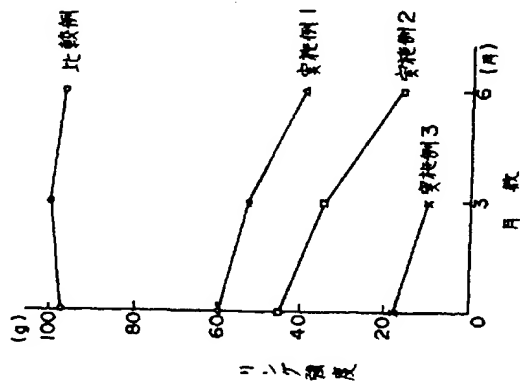
特許出願人 旭化成工業株式会社

代 理 人 渡 辺 一 雄

第 1 図



第 2 図



第 3 図

